

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-174707

(43)Date of publication of application : 02.07.1999

(51)Int.Cl.

G03G 5/147

G03G 5/147

G03G 15/02

(21)Application number : 09-338306

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 09.12.1997

(72)Inventor : ISHII TORU

## (54) ORGANIC SEMICONDUCTOR FILM

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an org. semiconductor film which does not cause leaching and dissolution at the time of forming other layer by coating when a laminated structure is formed and has high electron transferring ability and controlled humidity dependency of semiconductivity by combining an electron transferring pigment with a specified silane coupling agent.

SOLUTION: The org. semiconductor film contains an electron transferring pigment, a bonding resin and a silane coupling agent having an amine structure preferably in combination with a silane coupling agent represented by the formula  $RxR'ySi(OR'')_2$ , wherein R, R' and R'' are each H, 1-6C satd. or unsatd. hydrocarbon, phenyl or benzyl, (x) and (y) are each an integer of 0-2 and  $x+y=2$ . The electron transferring material is preferably selected from among a polycyclic quinone pigment, a perylene pigment and an azo pigment. The polycyclic quinone pigment is preferably brominated anthanthrone.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-174707

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月2日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>  
G 0 3 G 5/147

識別記号  
5 0 2  
5 0 4

F I  
G 0 3 G 5/147 5 0 2  
5 0 4

15/02

15/02

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平9-338306

(22) 出願日 平成9年(1997)12月9日

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社  
東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72) 発明者 石井 徹

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 渡部 剛 (外1名)

(54) 【発明の名称】 有機半導体膜

(57) 【要約】

【課題】 積層構造を形成する際、他層の塗布形成時に溶出及び溶解することがなく、電子の輸送性が高く、半導体性の湿度依存性が抑制された有機半導体膜、それを用いた電子写真感光体を提供する。

【解決手段】 第1の有機半導体膜は、電子輸送性顔 \*  
$$R_x R' y Si (OR'')_2$$

(式中、R、R' 及びR'' は、それぞれH、C1~6の飽和又は不飽和の炭化水素、フェニル、ベンジルから選ばれる基。x及びyは、それぞれ0~2の整数で、x+

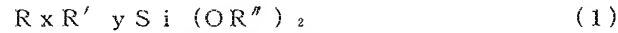
\* 料、結着樹脂及びアミノ基を持つシランカップリング剤を含有し、さらに、下記式(1)で示されるシランカップリング剤を組み合わせる含有させることが好ましい。第2の有機半導体膜は、電子輸送性顔料、結着樹脂、反応性の有機金属化合物及び下記式(1)で表されるシランカップリング剤を含有する。

(1)

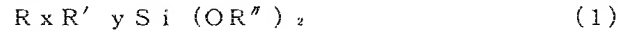
y=2である。)これらの有機半導体膜は、下引き層として形成させることにより電気特性の優れた電子写真感光体が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電子輸送性顔料、結着樹脂及びアミン構造を有するシランカップリング剤を含有することを特徴とする有機半導体膜。



(式中、R、R' 及び R'' は、互いに独立して、それぞれ水素原子、炭素数 1～6 の飽和もしくは不飽和の炭化水素、フェニル又はベンジルから選ばれる基である。x 及び y は、それぞれ 0～2 の整数であり、かつ x+y=※



(式中、R、R' 及び R'' は、互いに独立して、それぞれ水素原子、炭素数 1～6 の飽和もしくは不飽和の炭化水素、フェニル又はベンジルから選ばれる基である。x 及び y は、それぞれ 0～2 の整数であり、かつ x+y=2 である。)

【請求項 4】 電子輸送材料が、多環キノン顔料、ペリレン顔料及びアゾ顔料から選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の有機半導体膜。

【請求項 5】 多環キノン顔料が、臭素化アントアントロンである請求項 4 に記載の有機半導体膜。

【請求項 6】 導電性支持体上に、下引き層及び感光層を有する負帯電型の電子写真感光体において、該下引き層が、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の有機半導体膜で形成されていることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項 7】 電子写真感光体及びその感光体に接するように配置された接触帯電部材を有する電子写真装置において、該感光体が、請求項 6 に記載の電子写真感光体であることを特徴とする電子写真装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子輸送性の有機半導体膜に関し、さらに詳しくは、有機化合物の塗布溶液を塗布して形成される電子写真感光体の下引き層として好適な電子輸送性の有機半導体膜、それを用いて形成される電子写真感光体及びその感光体を設けた電子写真装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 一般に、有機材料を用いる有機半導体は、その有機材料が含まれる溶液を塗布し、乾燥させて膜を形成できるものであり、一度に広い面積の膜を安価に容易に形成可能であることから、電子写真方式の画像形成装置の使用される感光体やエレクトロルミネッセンスによる発光デバイス等に広く利用されている。例えば、電子写真感光体においては、ポリカーボネート等の絶縁性樹脂に、トリフェニルアミン、ヒドラゾン、スチルベン又はそれらの誘導体等の有機低分子化合物を相溶させて調製した塗布液から形成された正孔輸送性の膜が、積層型の電荷輸送層として用いられている。また、ポリカーボネート等の絶縁性樹脂に、フルオレノン、ジ

\* 【請求項 2】 請求項 1 に記載の有機半導体膜において、下記式 (1) で表されるシランカップリング剤を含有することを特徴とする有機半導体膜。

※ 2 である。)

【請求項 3】 電子輸送性顔料、結着樹脂と反応性の有機金属化合物と下記式 (1) で表されるシランカップリング剤を含有することを特徴とする有機半導体膜。



シアノキノジメタン、ジフェノキノン又はそれらの誘導体等の有機低分子化合物を相溶させて調製した塗布液から形成された電子輸送性の膜も同様に使用できることが知られている。

【0003】 しかし、感光体を構成する各層が、それぞれの層形成用塗布溶液の塗布・乾燥により形成可能であることは、一つの層を形成した後、その形成された層の上に他の層を積層されるものであり、その際、他の形成層の塗布溶液を塗布すると、その塗布溶液によって前に形成されていた下の膜が溶解したり、膨潤して上層を乱したりするという不都合が起こる場合がある。

【0004】 また、積層型の感光体においては、電荷発生材料に特定の有機化合物を用いると、帯電性が低くなり、繰り返し使用時の安定性が低下する等の問題があり、また、導電性支持体表面の欠陥、例えば、アルミ合金に見られる晶質物等が存在すると、電荷発生層に不均質な欠陥が生じて画像上に黒ボチや白抜けが発生することがある。さらに又、帯電部材が感光体に接触するように配置された電子写真装置では、部分的な絶縁破壊が起きると、画像上に黒ボチや白抜けのような欠陥が発生するのみならず、絶縁破壊が起きた際に帯電部材と電子写真感光体が接触していた部分において帯電電位が著しく低下し、筋状又は面状の画像欠陥が発生する。

【0005】 これらの問題を解決する手段として、一般に導電性支持体と電荷発生層の間に下引き層が設けられている。この下引き層の形成材料としては、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリビニルメチルエーテル、ポリアミド、ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、カゼイン、ゼラチン、ニトロセルロース等の熱可塑性樹脂、ポリイミド、ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂が知られている。しかし、これらの樹脂材料は、基本的には絶縁性材料であって、電荷の輸送は、下引き層中に含まれる水分が担っているために、乾燥時に繰り返し使用されると残留電位の上昇等の不都合が発生し、高温環境では帯電電位が低下する等の問題がある。

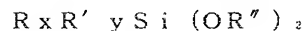
【0006】 さらに、最近、レーザープリンターのような干渉光源を用いた電子写真装置が広く普及しており、それに伴って画像上に発生する干渉縞を防止するた

めに、電子写真感光体の導電性基体上に微細な凹凸を設ける表面処理が行われている。このような場合、下引き層には、導電性基体に設けられた凹凸を十分に隠蔽できることが求められ、そのために層厚が相対的に厚く形成されるから、その中に絶縁性材料が用いられていると、下引き層としての性能を十分に発揮させることが困難になる。

【0007】そこで、下引き層には、電子受容性物質を含有させて電子の通過を容易にして性能の改善を図ることが、特公昭61-35551号公報及び特開昭59-160147号公報等に開示されている。また、下引き層の他に、N型色素或いは顔料を含有するプレコート層を設けること（特開昭58-209751号公報）が知られており、さらには、下引き層に、電子移動性顔料を含有させること（特開昭63-210848号公報）又は電子移動性顔料と反応性の有機金属化合物を含有させること（特開平8-146639号公報）が、それぞれ知られている。

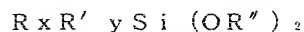
【0008】

【発明が解決しようとする課題】ところが、下引き層に電子受容性物質を含有させる場合、電子受容性物質は溶剤に可溶であるため、下引き層上に感光層を塗布により形成させると、特に浸漬塗布法により塗膜の形成を行うと、電子受容性物質が感光層や塗布液に溶出するという問題があった。また、下引き層に顔料を含有させている場合、顔料自体は溶剤に難溶又は不溶であるから感光層に溶出しませんが、樹脂に顔料を分散させた塗布液を塗布する方法により下引き層を形成しているため、下引き層に用いた樹脂が可溶の溶剤を含む上層の感光層形成溶液を塗布すると、その樹脂が溶解して塗布欠陥を生じ、下引き層としての十分な機能を果たすことができないという欠点があった。さらに、特開平8-146639号公報\*



（式中、R、R' 及びR'' は、互いに独立して、それぞれ水素原子、炭素数1～6の飽和もしくは不飽和の炭化水素、フェニル又はベンジルから選ばれる基である。x 及びy は、それぞれ0～2の整数であり、かつx+y=2である。）

※



（式中、R、R'、R''、x 及びy は、前記と同意義を有する。）

本発明の有機半導体膜に使用される電子輸送材料としては、多環キノン顔料、ペリレン顔料及びアゾ顔料から選択される1種以上であることが好ましく、また、その多環キノン顔料としては、臭素化アントラントロンであることが好ましい。

【0013】本発明の電子写真感光体は、導電性支持体上に、下引き層及び感光層を有する負帯電型の電子写真感光体であって、該下引き層が、上記の有機半導体膜で形成されていることを特徴とする。また、本発明の電子

\*に記載の下引き層では、上層の塗布による溶解は回避できるものの、半導体性に大きな湿度依存性が現われて、特に、高温条件下では半導体性が低下して正孔の移動が激しくなるという不都合があった。

【0009】本発明は、従来の技術における上記した実情に鑑みてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、積層構造を形成する際に他層の塗布形成時に溶出及び溶解することがなく、また、電子の輸送性が高く、半導体性の湿度依存性が抑制された有機半導体膜を提供することにある。本発明の他の目的は、上記の有機半導体膜を下引き層として設けることにより優れた特性を有する電子写真感光体を提供することにある。本発明の他の目的は、電子写真特性を損なうことなく厚膜化した高耐圧性の下引き層を形成することにより、接触帯電方式でも絶縁破壊が起こり難い電子写真感光体を提供することにある。本発明の他の目的は、上記の電子写真感光体を接触帯電方式に用いた電子写真装置を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者は、種々の有機材料を用いる有機半導体膜について鋭意検討を重ねた結果、電子輸送性顔料と特定のシランカップリング剤を組み合わせることにより、電気特性の良好な有機半導体膜が得られること及びその有機半導体膜を下引き層として形成することにより電子写真特性に優れた電子写真感光体を作成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0011】すなわち、本発明の第1の有機半導体膜は、電子輸送性顔料、結着樹脂及びアミン構造を有するシランカップリング剤を含有することを特徴とし、さらに、下記式（1）で示されるシランカップリング剤を組み合わせる含有させることが好ましい。

（1）

※【0012】本発明の第2の有機半導体膜は、電子輸送性顔料、結着樹脂と反応性の有機金属化合物と下記式

（1）で表されるシランカップリング剤を含有することを特徴とする。

（1）

写真装置は、電子写真感光体とその感光体に接するように配置された接触帯電部材を有するものであり、その感光体が、上記した電子写真感光体であることを特徴とする。

【0014】

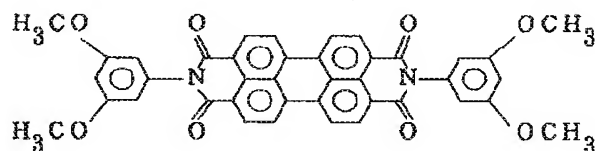
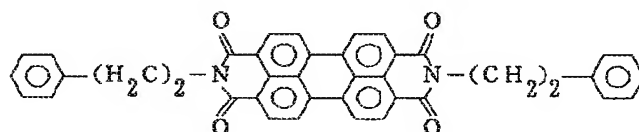
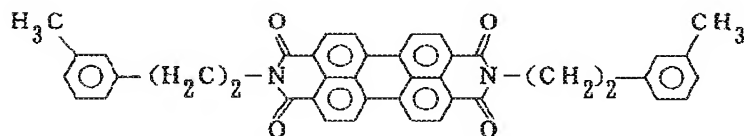
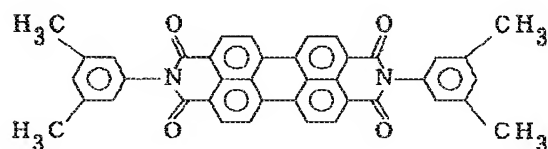
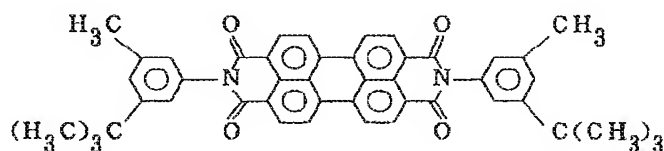
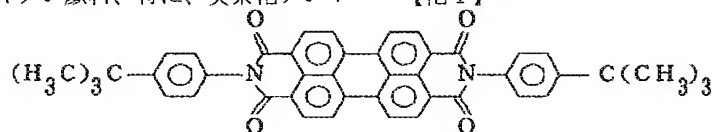
【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の有機半導体膜に用いられる電子輸送性顔料としては、良好な電子移動性を有するものから選ばれ、例えば、ペリレン顔料、ビスイミダゾールペリレン顔料、多環キノン顔料、インジゴ顔料、キナクリドン顔料等の有機顔料、また、シアノ基、ニトロ基、ニトロソ

基、ハロゲン原子等の電子吸引力の置換基を有するビスアゾ顔料又はフタロシアニン顔料等の有機顔料、酸化亜鉛、酸化チタン等の無機顔料が挙げられる。これらの中で、その電子移動性が高いペリレン顔料、ビスイミダゾールペリレン顔料、多環キノン顔料、特に、臭素化アン\*

\*トアントロン顔料を使用することが好ましい。本発明に用いられる代表的な電子輸送性材料の具体的な化学構造式を以下に示す。

【0015】

【化1】



【0016】

【化2】

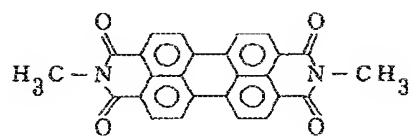
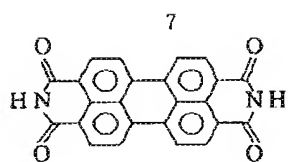
(5)

特開平11-174707

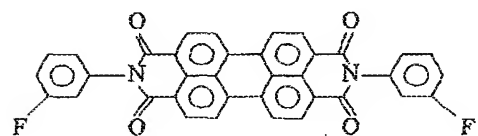
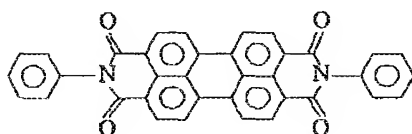
8

【0017】

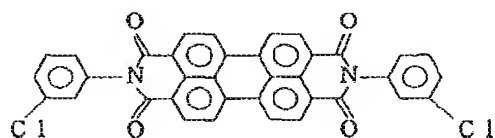
【化3】



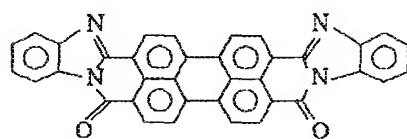
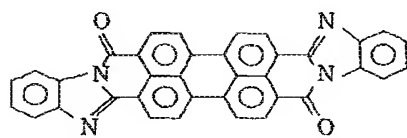
10



20

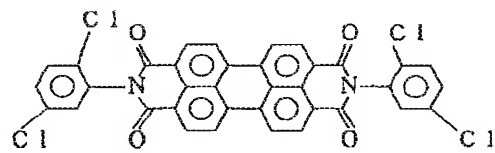
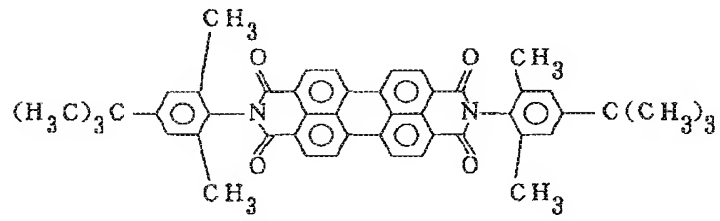
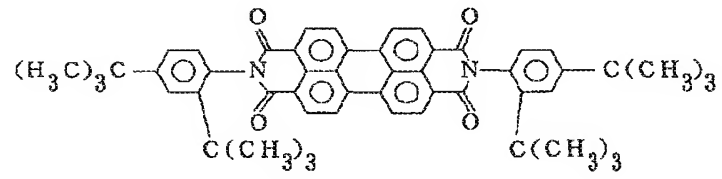
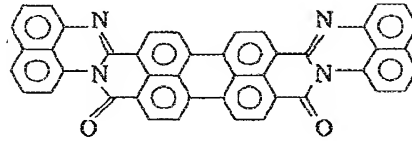
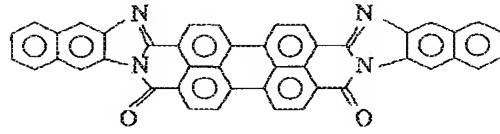
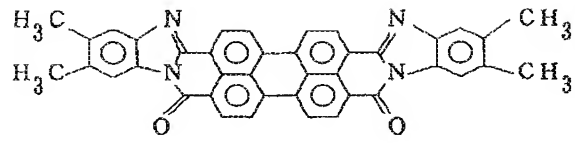


30



9

10



【 0 0 1 8 】

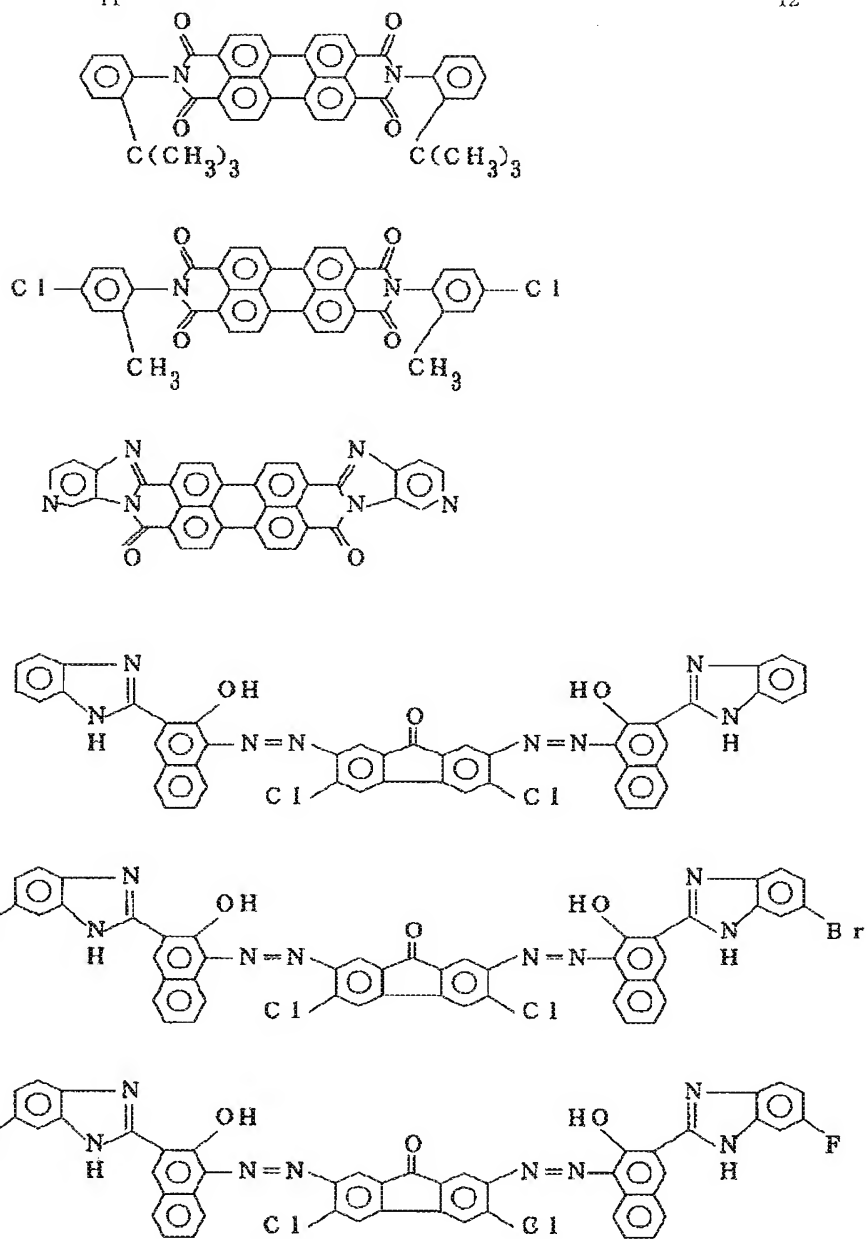
【化4】

(7)

特開平11-174707

12

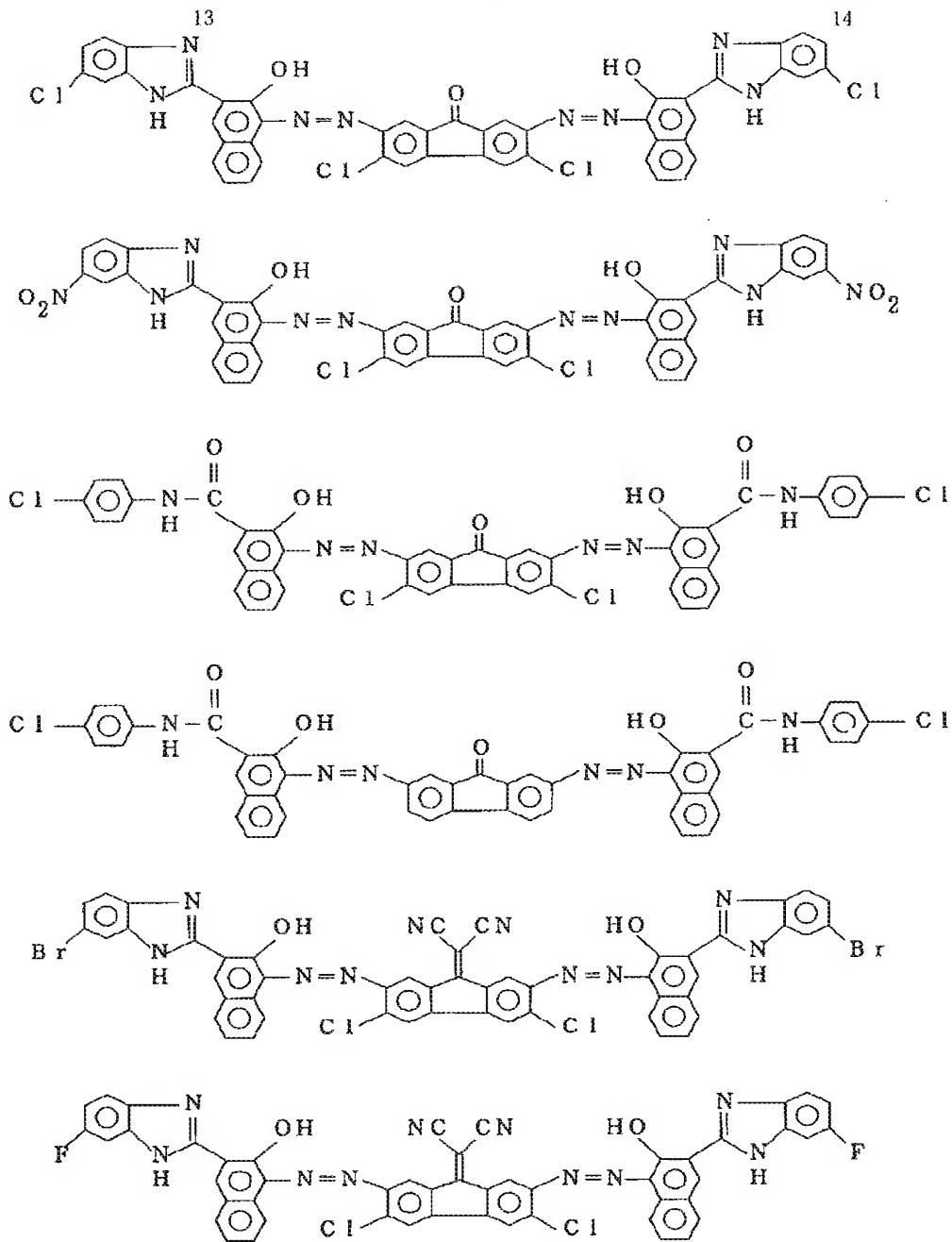
11



【0019】

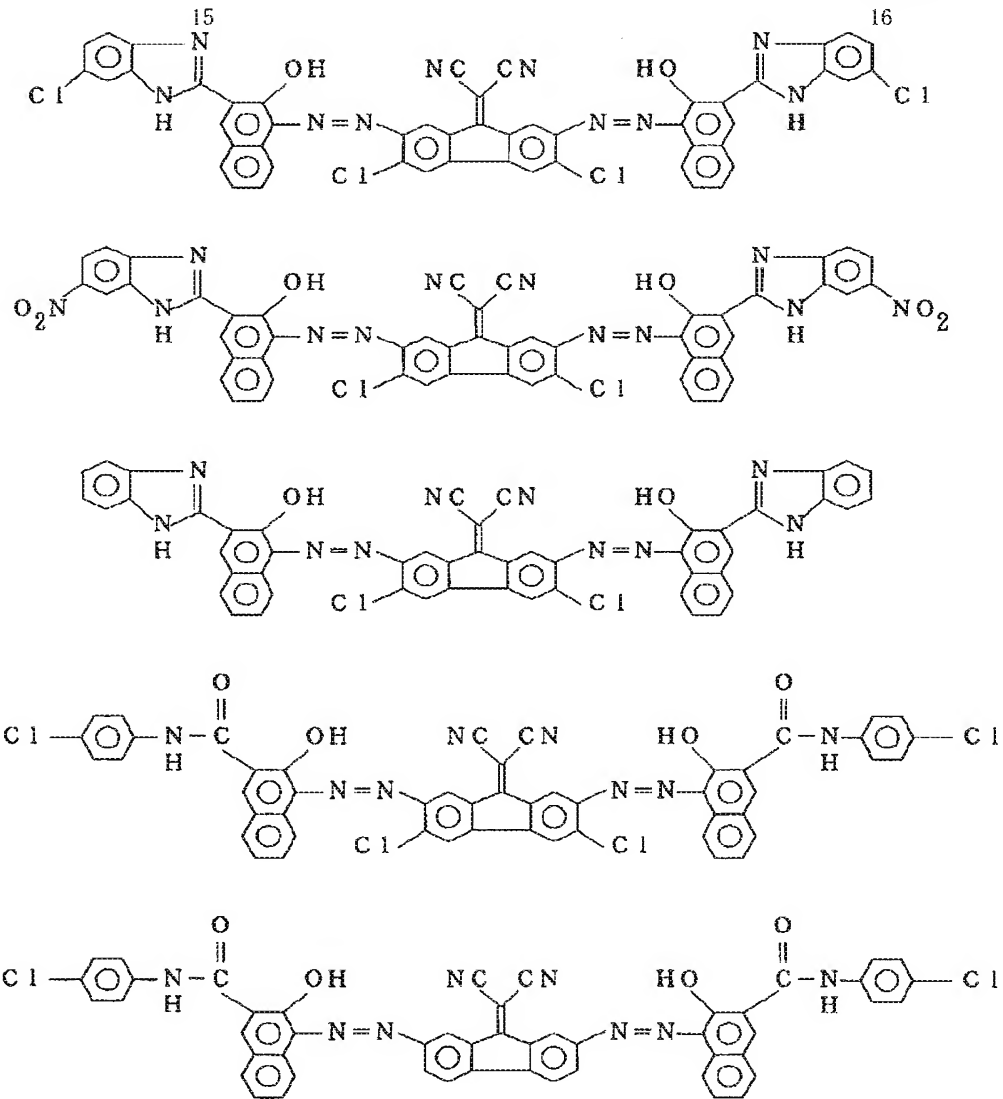
【化5】





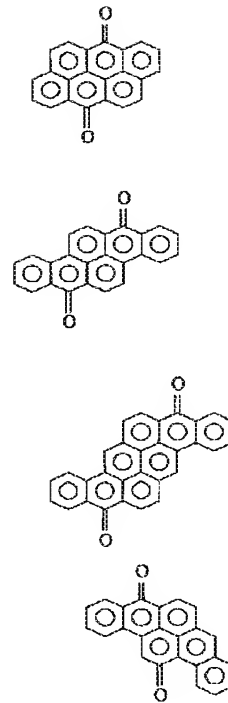
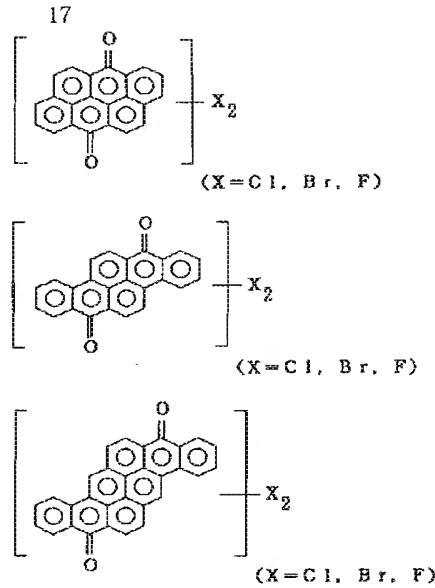
(9)

特開平 11-174707



【0021】

【化7】



【0022】なお、本発明において有機半導体膜に用いる顔料の電子輸送性能は、Delayed Collection Field法により測定することができる。その具体的な測定方法としては、ネサガラス上に薄層の注入阻止層を設け、その上に顔料を樹脂に分散させたものを数 $\mu\text{m}$ の厚さに塗布し、その上に金電極を蒸着したコンデンサ状構造のものを測定試料とし、例えば、ネサガラス側を負極、金属側を正極とし電圧を印加しながら、ネサガラス側からレーザーパルス照射して顔料分散膜の表面に電荷を発生させ、負電荷による光電流量を測定する。また、その逆に電圧を印加しながら正電荷による光電流量を測定する。その際、少なくとも負電荷（電子）により光電流が流れる性質を有するものが、電子移動性顔料として好ましく使用される。

【0023】本発明において、上記の電子輸送性顔料は、結着樹脂を溶剤に溶解させた塗布液中に分散させて用いられる。その結着樹脂としては、従来より電荷発生材料を分散させた電荷発生層に用いられている公知の樹脂、例えば、ポリビニルブチラール、ポリアリレート（ビスフェノールAとフタル酸の重縮合体）、ポリカーボネート樹脂、フェノキシ樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド、ポリアミド樹脂、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の絶縁性樹脂が用いられるが、特に、電子輸送性顔料を安定して分散させる能力の高いポリビニルブチラールが好適である。

【0024】本発明の有機半導体膜には、シランカップリング剤が用いられるが、第1の有機半導体膜には、アミン構造を有するシランカップリング剤が使用される。本発明に用いられる「アミン構造を有するシランカップリング剤」としては、具体的には、N-（3-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル）-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-（N-アリアルミノ）プロピルトリメトキシシラン、4-アミノブチルトリエトキシシラン、（アミノエチルアミノメチル）フェネチルトリメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（6-アミノヘキシル）アミノプロピルトリメトキシシラン、3-（m-アミノフェノキシ）プロピルトリメトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン、3-（1-アミノプロポキシ）-3, 3-ジメチル-1-プロペニルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリス（メトキシエトキシエトキシ）シラン、ビス（2-ヒドロキシエチル）-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、ビス（トリメトキシシリルプロピル）アミン、ビス[3-（トリメトキシシリル）プロピル]エチレンジアミン、（N, N-ジメチルアミノプロピル）トリメトキシシラン、N-（3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル）-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-メチルアミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジ

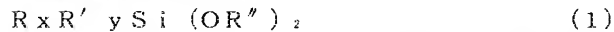
30

40

50

エトキシシラン、3-ジメチルアミノプロピルジエトキシメチルシラン、3-アミノプロピルジイソプロピルエトキシシラン、3-アミノプロピルジメチルジエトキシシラン等が挙げられる。

【0025】また、本発明の第1の有機半導体膜におい\*



上記式中において、R、R' 及びR'' は、それぞれが元素原子、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、t-ブチル、プロピル等の炭素数1~6の飽和炭化水素、ビニル又はアセチル結合を有する炭素数1~6の不飽和炭化水素、フェニル又はベンジルから選ばれる基である。また、x及びyは、それぞれ0、1又は2であるが、xとyとの和は2である。

【0026】本発明に用いられる式(1)で表されるシランカップリング剤としては、具体的には、ジエトキシシラン、ジメトキシメチルシラン、ジエトキシメチルシラン、ジエトキシメチルビニルシラン、ジエトキシジビニルシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジメトキシメチルフェニルシラン、ジエトキシメチルフェニルシラン、ジメトキシジフェニルシラン、ジエトキシジフェニルシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン等が挙げられる。

【0027】本発明における第2の有機半導体膜用いられる「反応性の有機金属化合物」としては、ジルコニウムキレート化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物、ジルコニウムカップリング剤等の有機ジルコニウム化合物、チタンキレート化合物、チタンアルコキシド化合物、チタネートカップリング剤等の有機チタン化合物、アルミニウムキレート化合物、アルミニウムカップリング剤等の有機アルミニウム化合物のほか、アンチモンアルコキシド化合物、ゲルマニウムアルコキシド化合物、インジウムアルコキシド化合物、インジウムキレート化合物、マンガナルコキシド化合物、マンガンキレート化合物、スズアルコキシド化合物、スズキレート化合物、アルミニウムシリコンアルコキシド化合物、アルミニウムチタンアルコキシド化合物、アルミニウムジルコニウムアルコキシド化合物等が挙げられる。これらの中でも、有機ジルコニウム化合物、有機チタン化合物、有機アルミニウム化合物が好ましく、特に、良好な特性を示すジルコニウムアルコキシド化合物、ジルコニウムキレート化合物、チタニウムアルコキシド化合物及びチタニウムキレート化合物が好適である。

【0028】本発明の有機半導体膜は、上記した成分を含む塗布液を調製し、塗布することにより形成されることが好ましい。その塗布液は、結着樹脂を有機溶剤に溶解させた溶液に、電荷輸送性顔料をボールミル、ローミル、サンドミル、アトライター、超音波法等の常法を

\*て、上記のアミン構造を有するシランカップリング剤と併用されるシランカップリング剤又は本発明の第2の有機半導体膜に使用されるシランカップリング剤は、下記式(1)で表されるものである。

用いて分散させて調製される。その溶剤としては、結着樹脂やシランカップリング剤を溶解し、また電荷輸送性顔料を分散させてもゲル化や凝集を起こさないものであれば、如何なるものも使用可能であり、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ベンジルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸ブチル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチレンクロライド、クロロホルム、クロルベンゼン、トルエン等の通常使用される有機溶剤を、単独で又は2種以上を混合して用いる。

【0029】本発明の有機半導体膜を形成させる際、電子輸送性顔料と結着樹脂の重量比は、1:1~39:1の範囲に設定されるが、好ましくは2:1~19:1の範囲である。これより電子輸送性顔料の添加量が少ないと、電子を移動させる効果が少なくなり、一方、過剰になると、塗布液の寿命が短くなったり、凝集して塗工性に問題を生じることがある。

【0030】第1の有機半導体膜の形成に用いるアミン構造を有するシランカップリング剤の添加量は、結着樹脂の重量の0.1~5倍の範囲に設定されるが、好ましくは0.2~2倍の範囲である。アミン構造を有するシランカップリング剤が少なすぎると、その上層の感光層の塗工性に悪影響を及ぼし、他方、多すぎると高温高湿下において感光体の電気的特性を低下させることになる。また、アミン構造を有するシランカップリング剤と上記式(1)で表されるシランカップリング剤とを併用して有機半導体膜を形成させる場合には、式(1)で表されるシランカップリング剤量は、アミン構造を有するシランカップリング剤重量の1~10倍の範囲に設定される。第1の有機半導体膜に、式(1)で表されるシランカップリング剤を併用することにより、高温高湿下における感光体の電気的特性を低下させることなく、アミン構造を有するシランカップリング剤の添加量を増すことが可能になり、その結果、上層の塗工性と感光体の良好な電気的特性を容易に両立させることができる。

【0031】第2の有機半導体膜の形成においては、シランカップリング剤と結着樹脂の重量比は、結着樹脂の0.1~10倍の範囲に設定されるが、好ましくは0.5~5倍の範囲である。シランカップリング剤の添加量がこれより少ないと、溶剤に溶解され易くなり、一方、過剰になると電子輸送性が不十分になる。

【0032】また、第2の有機半導体膜の形成に用いら

れる反応性の有機金属化合物の添加量は、上記式(1)で表されるシランカップリング剤の0.01~5倍量の範囲に設定されるが、0.1~2倍量の範囲が好ましい。その添加量が多すぎると高湿時には半導体性が失われ易くなり、一方、少なすぎると膜が溶剤に侵され易くなるという不都合が生じる。

【0033】有機半導体膜の作製において、その形成用塗布液にシランカップリング剤や反応性の有機金属化合物を添加するには、電子輸送性顔料を分散させる前後のいずれであってもよい。また、シランカップリング剤は、加水分解可能な反応基に等モル以下の水を用いて部分的な加水分解反応又は部分的な脱水縮合反応を行った後に塗布液に加えてもよいが、反応性の有機金属化合物が容易に沈澱を生じる場合には、シランカップリング剤と反応性の有機金属化合物を同時に加水分解させることが望ましい。

【0034】上記により得られる本発明の有機半導体膜は、良好な電子輸送性を有し、半導体性の耐環境依存性を有すると共に、積層構造の耐圧性被膜を塗布法により容易に形成できること等から、電子写真感光体の下引き層、太陽電池の光半導体層及びEL素子等において利用することができる。

【0035】以下、本発明の有機半導体膜の作製方法について、本発明の一つである電子写真感光体の下引き層の形成を例として、さらに説明する。本発明の電子写真感光体は、導電性支持体上に感光層が形成された負帯電型のものであり、導電性支持体と感光層との間に、上記した電子導電性の有機半導体膜を下引き層として設けたことを特徴とするものであり、その感光層は、単層構造でも積層構造であってもよい。

【0036】図1は、本発明における代表的な積層構造の電子写真感光体を示す模式的断面図であり、1は導電性支持体、2は電荷発生層、3は電荷輸送層、4は下引き層を示す。以下、この積層構造の電子写真感光体を例として、具体的に説明する。本発明において、導電性支持体としては、アルミニウム、銅、ステンレス鋼等の金属性ドラム又はシート、プラスチックフィルム或いは紙等にアルミニウム等の金属箔をラミネートしたもの、さらに、金属性或いは樹脂性ドラムに導電性粒子を分散させた樹脂層を塗布したもの等が用いられる。また、上記金属性ドラムの表面には、干渉縞防止用の粗面化処理が施されていてもよい。

【0037】下引き層は、前述した有機半導体膜を塗布し乾燥させることによって形成する。その膜厚は、通常0.1~20 $\mu$ mの範囲、好ましくは0.5~10 $\mu$ mの範囲に設定される。その塗布法としては、ブレードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の公知の塗布法を用いる。塗布により形成

された塗布層は、110~200℃、好ましくは135~180℃の温度で、5分ないし6時間、好ましくは7分ないし1.5時間、送風乾燥または静止乾燥させることにより下引き層が形成される。

【0038】次に、その下引き層の上には電荷発生層を形成させる。電荷発生層としては、電荷発生材料を結着樹脂を溶解した有機溶剤中に分散したものを、従来公知のスプレーコーティング法、ブレードコーティング法、スピンナーコーティング法、ビードコーティング法、バーコーティング法等により塗布し、乾燥させるか、又は電荷発生材料を真空蒸着法等により直接成膜させることにより形成される。その電荷発生材料としては、例えば、クロロダイアンプルー等のアゾ顔料、アントロン、ピレンキノンのキノン顔料、キノシアリン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、インジゴ顔料、ビスベンゾイミダゾール顔料、バナジルフタロシアニン、チタニルフタロシアニン、ガリウムフタロシアニン等のフタロシアニン顔料、アズレニウム塩、スクエアリウム顔料、キナクリドン顔料等を用いることができる。また、結着樹脂としては、ポリビニルブチラール、ポリアリレート

(ビスフェノールAとフタル酸の重縮合体)、ポリカーボネート樹脂、フェノキシ樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド、ポリアミド樹脂、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の絶縁性樹脂が用いられる。電荷発生層の膜厚は、0.01~5 $\mu$ mの範囲で任意に設定されるが、好ましくは0.1~0.5 $\mu$ mの範囲である。

【0039】次に、得られた電荷発生層の上に、電荷輸送層を形成させる。電荷輸送層は、結着樹脂を有機溶剤に溶解し、これに電荷輸送材料を加えた溶液又は高分子化された電荷輸送材料を有機溶剤に溶解した溶液を、スプレーコーティング法、ブレードコーティング法、スピンナーコーティング法、ビードコーティング法、バーコーティング法等の方法で塗布した後、乾燥させて形成される。その電荷輸送材料としては、例えば、アントラセン、ピレン、フェナントレン等の多環芳香族化合物、インドール、カルバゾール、イミダゾール等の含窒素複素環を有する化合物、ピラゾリン化合物、ヒドラゾン化合物、トリフェニルメタン化合物、トリフェニルアミン化合物、エナミン化合物、スチルベン化合物等が用いられる。また、結着樹脂としては、成膜性の樹脂ならば如何なるものでもよく、例えば、ポリエステル、ポリサルホン、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート等が用いられる。高分子電荷輸送材料としては、ポリビニルカルバゾール等のペンダント型のもの、又はアリールアミンを主鎖中に含む主鎖型のもの等を用いることができる。電荷輸送層の膜厚は、5~40 $\mu$ mの範囲で任意に設定されるが、好ましくは15~30 $\mu$ mの範囲であ

る。

【0040】本発明の電子写真感光体は、従来のコロナ放電方式の帯電部材を用いる電子写真装置の他に、接触帯電方式を使用した電子写真装置の場合にも、優れた特性を発揮する。

【0041】次に、本発明の電子写真装置について説明する。図2は、本発明の電子写真装置の概略の構成図である。11は感光体であって、それと接するようにして接触帯電部材12が設けられており、その接触帯電部材には、電源13から電圧が供給されるようになってい

る。感光体の周囲には、露光装置14、現像装置15、転写装置16、クリーニング装置17が、それぞれ設けられている。また、除電装置18は、必要に応じて設けられる。なお、19は定着装置である。

【0042】上記接触帯電方式を採用する電子写真装置の接触帯電部材12は、感光体表面に接触するように配置されており、そして電源から電圧を印加することにより、感光体表面を所定の電位に均一に帯電させる機能を有する。接触帯電部材としては、アルミニウム、鉄、銅等の金属、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェン等の導電性高分子材料、ポリウレタンゴム、シリコーンゴム、エピクロロヒドリンゴム、エチレンプロピレンゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム、スチレン-ブタジエンゴム等のエラストマー材料に、カーボンブラック、沃化銅、沃化銀、硫化亜鉛、炭化ケイ素、金属酸化物等の導電性粒子を分散させたもの等を用いて形成することができる。その金属酸化物の例としては、 $ZnO$ 、 $SnO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $In_2O_3$ 、 $MoO_3$ 等又はこれらの複合酸化物が用いられる。また、エラストマー材料中に過塩素酸塩を含有させて導電性を付与したものでもよく、或いは、表面に被覆層を設けたものでもよい。この被覆層の形成材料としては、N-アルコキシメチル化ナイロン、セルロース樹脂、ビニルピリジン樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン、ポリビニルブチラール、メラミン等を、単独で用いるか又は2種以上を併用する。また、エマルジョン樹脂材料としては、例えば、アクリル樹脂エマルジョン、ポリエステル樹脂エマルジョン、ポリウレタン、特にソープフリーのエマルジョン重合により合成されたエマルジョン樹脂が用いられる。これらの樹脂には抵抗率を調整するために、さらに導電性粒子を分散してもよいし、劣化を防止するために酸化防止剤を含有させることもできる。また、被覆層を形成するときの成膜性を向上させるために、エマルジョン樹脂にレベリング剤または界面活性剤を含有させることもできる。

【0043】その接触帯電部材の形状としては、ローラー型、ブレード型、ベルト型、ブラシ型等の如何なるものでもよい。この接触帯電部材への印加電圧は、直流或いは直流と交流を重畳させたものが用いられる。露光装置、現像装置、転写装置及びクリーニング装置としては、従来公知の如何なるものも使用可能である。ま

た、本発明の電子写真装置には、必要に応じて除電器を設けることもできるが、その除電器としては、従来公知のものが使用される。

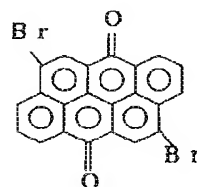
【0044】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。

実施例1

n-ブタノール60重量部とシクロヘキサノン30重量部の混合溶剤にポリビニルブチラール樹脂（エスレックBM-S、積水化学社製）2重量部を溶解させた後、下記構造式（A）で示されるジプロモアントアントロン（モノライトレッド2Y、I. C. I社製）8重量部を混合し、ガラスビーズと共にペイントシェーカーで1時間分散処理させて、ジプロモアントアントロンの分散液を得た。この分散液に3-アミノプロピルトリエトキシシラン0.4重量部を加えて攪拌することにより有機半導体膜の形成用塗布液を調製した。この塗布液中に $25 \times 35 \times 0.5$  mmのアルミニウム板を浸漬する浸漬塗布法により、そのアルミニウム板の表面に有機半導体の塗布層を形成させ、これを $170^\circ\text{C}$ で30分間乾燥させて膜厚 $2.5 \mu\text{m}$ の有機半導体膜からなる下引き層を得た。

【化8】



(A)

【0045】次に、X型無金属フタロシアニン5重量部、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体（VMCH、ユニオンカーバイド社製）5重量部及び酢酸n-ブチルエステル200重量部をガラスビーズと共にサンドミルを用いて分散処理して調製された分散液を、上記の下引き層の上に浸漬塗布し、これを $100^\circ\text{C}$ で10分間乾燥させて膜厚 $0.2 \mu\text{m}$ の電荷発生層を形成したサンプルを作製した。得られたサンプルの電気的特性について、EPA-8100（川口電気社製）を改造した装置を用いて評価した。まず、帯電器を調整してサンプルを $-100$  Vに帯電させ、これにキセノンランプに干渉フィルターを組み合わせた光源からの光（ $5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ）を照射し、その3秒後の電位を測定して、電子の移動性を評価した。次に、帯電器を調整してサンプルを $+100$  Vに帯電させ、キセノンランプに干渉フィルターを組み合わせた光源からの光（ $5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ）を照射し、その3秒後の電位を測定して、正孔の移動性を評価した。これらの測定は、温度及び湿度を別個に制御できるチャンパーで行い、高温高湿（ $28^\circ\text{C}$ 、85%）及び常温常湿

(20℃、40%)における結果を評価することにより、半導体性の安定性について評価した。

#### 【0046】実施例2

実施例1において、下引き層の形成に用いられた3-アミノプロピルトリエトキシシラン0.4重量部に代えて、(N,N-ジメチルアミノプロピル)トリメトキシシラン2重量部を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてサンプルを作製し、その電気的特性を評価した。

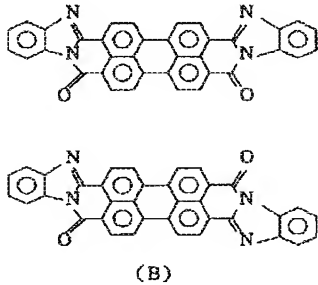
#### 実施例3

実施例1において、下引き層の形成に用いられた3-アミノプロピルトリエトキシシラン0.4重量部に代えて、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン2重量部を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてサンプルを作製し、その電気的特性を評価した。

#### 【0047】実施例4

実施例1において、下引き層の形成に用いられたジプロモアントアントロン8重量部に代えて、下記構造式(B)で示されるベンズイミダゾール顔料混合物8重量部を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてサンプルを作製し、その電気的特性を評価した。

#### 【化9】



#### 【0048】実施例5

実施例1における下引き層の形成用塗布液に代えて、その形成用塗布液材料にジメトキシジメチルシラン1重量部を加えて調製した塗布液を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてサンプルを作製し、その電気的特性を評価した。

#### 実施例6

実施例5において、3-アミノプロピルトリエトキシシランの使用量を3重量部に代えて下引き層を形成させたこと以外は、実施例5と同様にしてサンプルを作製し、その電気的特性を評価した。

#### 【0049】比較例1

実施例1に用いた3-アミノプロピルトリエトキシシラン0.4重量部に代えて、アセチルアセトンジルコニウムブチレート(商品名ZC540、松本製薬社製)5重量部を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてサンプルを作製し、その電気的特性を評価した。

#### 比較例2

実施例1に用いた3-アミノプロピルトリエトキシシラン0.4重量部に代えて、メチルトリメトキシシラン

0.4重量部を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてサンプルを作製し、その電気的特性を評価した。

#### 【0050】比較例3

実施例5に用いたジメトキシジメチルシラン1重量部をテトラエトキシシラン1重量部に代えたこと以外は、実施例5と同様にしてサンプルを作製し、その電気的特性を評価した。

#### 比較例4

実施例1において、3-アミノプロピルトリエトキシシランを加えないこと以外は、実施例1と同様にしてサンプルを作製し、その電気的特性を評価した。

#### 【0051】比較例5

8-ナイロン樹脂(ラッカマイド5003、大日本インキ社製)7重量部を、メタノール62重量部及びブタノール31重量部の混合溶剤に溶解させた塗布液を浸漬塗布により塗布し、これを150℃で30分間乾燥させて得られた膜を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてサンプルを作製したが、高温高湿(28℃、85%RH)では正負どちらも帯電させることができないため、電気的特性を評価することができなかった。

【0052】上記実施例1～6及び比較例1～5で得られた結果を表1に示す。

【表1】

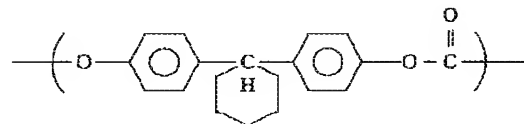
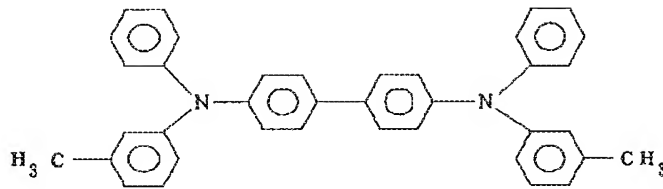
	光照射後の電位			
	高温高湿 (28℃、85%)		常温常湿 (20℃、40%)	
	負帯電	正帯電	負帯電	正帯電
実施例1	-6V	+90V	-10V	+92V
実施例2	-5V	+83V	-5V	+89V
実施例3	-4V	+81V	-6V	+85V
実施例4	-9V	+82V	-10V	+89V
実施例5	-9V	+93V	-10V	+93V
実施例6	-5V	+87V	-5V	+88V
比較例1	-5V	+35V	-10V	+76V
比較例2	-28V	+53V	-45V	+95V
比較例3	-5V	+48V	-8V	+78V
比較例4	上層の塗布時に半導体膜が一部溶解			
比較例5	高温高湿条件でサンプル帯電せず			

#### 【0053】実施例7

実施例1と同様の有機半導体膜からなる下引き層と電荷発生層を、直径40mm、長さ318mmの粗面化处理されたアルミニウムパイプ上に順次形成し、さらに下記構造式(C)に示すベンジジン化合物1重量部、下記構造式(D)で表される繰り返し構造単位を有するポリカーボネート1重量部及びモノクロロベンゼン6重量部からなる溶液を上記電荷発生層の上に浸漬塗布し、これを135℃で1時間乾燥させて、膜厚20μmの電荷輸送層を形成して電子写真感光体を作製した。

#### 【0054】

【化10】



【0055】得られた電子写真感光体を接触帯電方式のレーザープリンター（PR-1000、日本電気社製）に装着して複写画像を形成し、画像の評価を行った。この接触帯電部材としては、直径5mmの18、8ステンレス鋼シャフトの外周に、弾性層及び樹脂層が設けられたものを用いた。すなわち、接触帯電部材には、シャフトの外周に、過塩素酸リチウム0.5重量%を添加して導電性を持たせたポリエーテル系ポリウレタンゴムよりなる弾性層を直径1.5mmになるように形成し、その表面にメチルフェニルシリコン含量0.001重量%のレベリング剤を添加したポリエステル系ポリウレタンエマルジョン樹脂水溶液を塗布液として浸漬塗布し、これを120℃で20分間乾燥させて膜厚20μmの被覆層を形成した接触型のロール型帯電部材を用いた。また、画像評価は、常温常湿（20℃、40%RH）、高温高湿（28℃、85%RH）及び低温低湿（10℃、15%RH）の条件下で行ったが、いずれの環境下においても、カブリ、黒ボチ等の欠陥は認められなかった。

## 【0056】実施例8

実施例2と同様の有機半導体膜を下引き層としたこと以外は、実施例7と同様にして電子写真感光体を作製し、同様に画像評価を行ったところ、常温常湿、高温高湿及び低温低湿のいずれの環境条件下においても、カブリ、黒ボチ等の欠陥は認められなかった。

## 比較例6

実施例7において、比較例2と同様の有機半導体膜を下引き層としたこと以外は、実施例7と同様にして電子写真感光体を作製し、画像評価を行ったところ、高温高湿条件下においては画像の全面にカブリが発生し、また、低温低湿条件下では、画像の形成を繰り返すにつれて画像濃度が著しく低下した。

## 比較例7

実施例7において、8-ナイロン樹脂（ラッカマイド5003、大日本インキ社製）7重量部を、メタノール62重量部及びブタノール31重量部の混合溶剤に溶解させた塗布液に浸漬し、これを150℃で30分乾燥させ

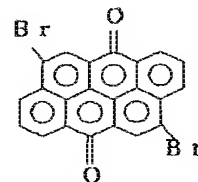
て得られた膜厚0.2μmの下引き層に代えたこと以外は、実施例7と同様にして電子写真感光体を作製し、画像評価を行ったところ、画像の全面に黒ボチが発生すると共に、放電絶縁破壊の発生に伴う黒筋が発生した。

## 【0057】実施例9

n-ブタノール60重量部とシクロヘキサノン30重量部の混合溶剤にポリビニルブチラル樹脂（エスレックBM-S、積水化学社製）2重量部を溶解させた後、下記構造式（A）で示されるジプロモアントアントロン（モノライトレッド2Y、I.C.I社製）8重量部を混合し、ガラスビーズと共にペイントシェーカーで1時間分散処理させて、ジプロモアントアントロンの分散液を得た。この分散液に、アセチルアセトンジルコニウムブチレート（商品名：ZC540、松本製薬社製）1重量部及びジメトキシジメチルシラン1重量部を加えて攪拌して半導体膜の形成用塗布液を調製した。この塗布液の中に25×35×0.5mmのアルミニウム板を浸漬する浸漬塗布法によりそのアルミニウム板の表面に塗布し、これを170℃で30分間乾燥させて膜厚2.5μmの有機半導体膜からなる下引き層を得た。

## 【0058】

## 【化11】



(A)

【0059】次に、X型無金属フタロシアニン5重量部、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体（VMCH、ユニオンカーバイド社製）5重量部及び酢酸n-ブチルエステル200重量部をガラスビーズと共にサンドミルを用いて分散処理して調製された分散液を、上記の下引き層の上に浸漬塗布し、これを100℃で10分間乾燥させ



て膜厚 0.2  $\mu\text{m}$  の電荷発生層を形成したサンプルを作製した。得られたサンプルの電気的特性について、EPA-8100 (川口電気社製) を改造した装置を用い、実施例 1 と全く同様にして評価を行った。

#### 【0060】実施例 10

実施例 9 において、下引き層の形成に用いられたジメトキシジメチルシラン 1 重量部に代えて、ジメトキシジフェニルシラン 2 重量部を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてサンプルを作製し、その電気的特性を評価した。

#### 実施例 11

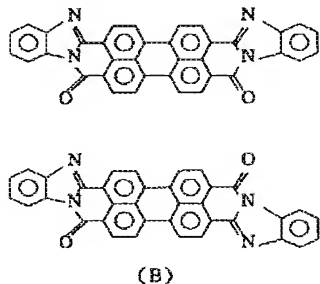
実施例 9 において、下引き層の形成に用いられたジメトキシジメチルシラン 1 重量部に代えて、ジメトキシジフェニルシラン 1.5 重量部を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてサンプルを作製し、その電気的特性を評価した。

#### 【0061】実施例 12

実施例 9 において、下引き層の形成に用いられたジブロモアントアントロン 8 重量部に代えて、下記構造式

(B) で示されるベンズイミダゾール顔料混合物 8 重量部を用いたこと以外は、実施例 9 と同様にしてサンプルを作製し、その電気的特性を評価した。

#### 【化 12】



#### 【0062】実施例 13

実施例 9 に用いたアセチルアセトンジルコニウムブチレート 1 重量部を、チタンブトキシド (オルガチックス TA-10、松本製薬社製) 0.2 重量部に代えて下引き層を形成させたこと以外は、実施例 9 と同様にしてサンプルを作製し、その電気的特性を評価した。

#### 実施例 14

実施例 11 に用いたアセチルアセトンジルコニウムブチレート 1 重量部を、チタンブトキシド (オルガチックス TA-10、松本製薬社製) 0.5 重量部に代えて下引き層を形成させたこと以外は、実施例 11 と同様にしてサンプルを作製し、その電気的特性を評価した。

#### 【0063】比較例 8

実施例 9 において、アセチルアセトンジルコニウムブチレートとジメトキシジメチルシランを加えなかったこと以外は、実施例 9 と同様にして下引き層を形成させ、その上に電荷発生層を浸漬塗布しようとしたが、下引き層の膜が一部溶解したために良好なサンプルが得られず、

したがって、その電気的特性は評価できなかった。

#### 【0064】比較例 9

実施例 9 に用いたジメトキシジメチルシラン 1 重量部をメトキシメチルシラン 1 重量部に代えたこと以外は、実施例 9 と同様にして下引き層を形成させ、その上に電荷発生層を浸漬塗布しようとしたが、下引き層の膜が一部溶解したために良好なサンプルが得られず、したがって、その電気的特性は評価できなかった。

#### 比較例 10

10 実施例 9 に用いたアセチルアセトンジルコニウムブチレート 1 重量部を 5 重量部に代えると共に、ジメトキシジメチルシランを加えることなく下引き層を形成させたこと以外は、実施例 9 と同様にしてサンプルを作製し、その電気的特性を評価した。

#### 【0065】比較例 11

8-ナイロン樹脂 (ラッカマイド 5003、大日本インキ社製) 7 重量部を、メタノール 62 重量部及びブタノール 31 重量部の混合溶剤に溶解させた塗布液を浸漬塗布し、これを 150℃ で 30 分間乾燥させて得られた膜厚 2.5  $\mu\text{m}$  の樹脂膜を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてサンプルを作製したが、高温高湿 (28℃、85%RH) では正負どちらにも帯電させることができず、電気的な特性を評価できなかった。

#### 【0066】比較例 12

実施例 9 に用いたジメトキシジメチルシラン 1 重量部をテトラエトキシシラン 1 重量部に代えて下引き層を形成させたこと以外は、実施例 9 と同様にしてサンプルを作製し、その電気的特性を評価した。

#### 【0067】比較例 13

30 実施例 9 に用いたアセチルアセトンジルコニウムブチレート 1 重量部をチタンブトキシド 10 重量部に代えると共に、ジメトキシジメチルシランを加えることなく下引き層を形成させたこと以外は、実施例 9 と同様にしてサンプルを作製し、その電気的特性を評価した。

【0068】上記実施例 9～14 及び比較例 8～13 で得られた結果を表 2 に示す。

#### 【表 2】

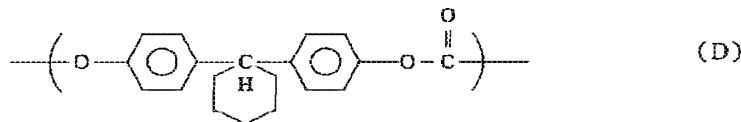
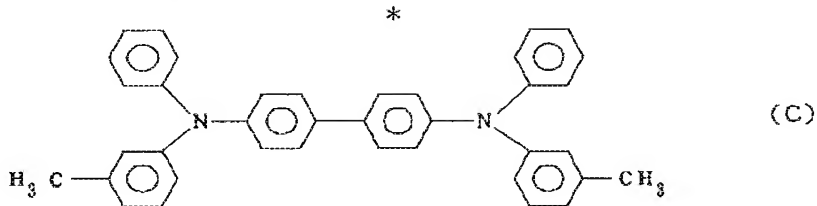
	光照射後の電位			
	高温高湿 (28℃、85%)		常温常湿 (20℃、40%)	
	負帯電	正帯電	負帯電	正帯電
実施例9	-5V	+87V	-8V	+91V
実施例10	-7V	+91V	-5V	+92V
実施例11	-6V	+88V	-9V	+87V
実施例12	-12V	+87V	-15V	+90V
実施例13	-7V	+89V	-7V	+92V
実施例14	-5V	+87V	-12V	+88V
比較例8	上層の塗布時に半導体膜が一部溶解			
比較例9	上層の塗布時に半導体膜が一部溶解			
比較例10	-5V	+35V	-10V	+76V
比較例11	高温高湿条件でサンプル帯電せず			
比較例12	-4V	+40V	-6V	+77V
比較例13	-5V	+15V	-5V	+73V

## \* 【0069】実施例15

実施例9と同様の有機半導体膜からなる下引き層と電荷発生層を、直径40mm、長さ318mmの粗面化处理されたアルミニウムパイプ上に順次形成し、さらに下記構造式(C)に示すベンジジン化合物1重量部、下記構造式(D)で表される繰り返し構造単位を有するポリカーボネート1重量部及びモノクロロベンゼン6重量部からなる溶液を上記電荷発生層の上に浸漬塗布し、これを135℃で1時間乾燥させて、膜厚20μmの電荷輸送層を形成して電子写真感光体を作製した。

10

【化13】



【0070】得られた電子写真感光体を接触帯電方式のレーザープリンター（PR-1000、日本電気社製）に装着して複写画像を形成し、画像の評価を行った。この帯電部材には、前記実施例7に用いたと同一の接触型のロール型帯電部材を用いた。また、画像評価は、常温常湿（20℃、40%RH）、高温高湿（28℃、85%RH）及び低温低湿（10℃、15%RH）の条件下で行ったが、いずれの環境下においても、カブリ、黒ポチ等の欠陥は認められなかった。

## 【0071】実施例16

実施例10と同様の有機半導体膜を下引き層としたこと以外は、実施例15と同様にして電子写真感光体を作製し、画像評価を行ったところ、常温常湿、高温高湿及び低温低湿のいずれの環境条件下においても、カブリ、黒ポチ等の欠陥は認められなかった。

## 【0072】比較例14

実施例15において、比較例11において形成された樹脂膜を下引き層として用いたこと以外は、実施例15と同様にして電子写真感光体を作製し、画像評価を行ったところ、高温高湿条件下においては画像の全面にカブリ

が発生し、また、低温低湿下では、画像の形成を繰り返すにつれて画像濃度が著しく低下した。

## 【0073】

【発明の効果】本発明の有機半導体膜は、上記のように良好な電子の輸送性を有し、その半導体性の湿度依存性が抑制されるものであり、また、その膜の形成は、塗布により容易に塗膜を形成できると共に、その上に他の層を塗布により形成しても溶解または溶出することがないから、積層構造の優れた特性を有する膜を容易に作製することができる。したがって、この有機半導体膜を下引き層として用いた電子写真感光体は、上記のように環境安定性に優れ、接触帯電に対しても優れた耐絶縁破壊性を有するものである。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の積層構造の感光層からなる一例の電子写真感光体の模式的断面図である。

【図2】 本発明の電子写真装置の一例を示す概略構成図である。

## 【符号の説明】

1…導電性支持体、2…電荷発生層、3…電荷輸送層、

40

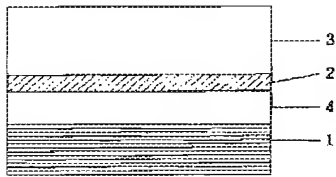
50

33

34

4…下引き層、11…感光体、12…接触帯電部材、13…電源、14…露光装置、15…現像装置、16…転写装置、17…クリーニング装置、18…除電装置、19…定着装置。

【図1】



【図2】

